

(5)

Process for the preparation of copolymers from monoethylenically unsaturated mono- and dicarboxylic acids

Patent Number: ☐ DE3138574

Publication date: 1983-04-07

Inventor(s): DENZINGER WALTER (DE); HARTMANN HEINRICH DIPL CHEM DR (DE); TRIESEL WOLFGANG DIPL CHEM DR (DE); HETTCHER ALBERT DIPL CHEM DR (DE); SCHNEIDER ROLF DIPL CHEM DR (DE); RAUBENHEIMER HANS-JUERGEN ING (DE)

Applicant(s): BASF AG (DE)

Requested Patent: ☐ JP58067706

Application Number: DE19813138574 19810928

Priority Number (s): DE19813138574 19810928

IPC Classification: C08F220/04 ; C08F222/02 ; C08F222/06 ; C08F220/06

EC Classification: C08F220/04, C08F222/02

Equivalents: JP1819874C, JP3014046B

Abstract

A process for the preparation of copolymers which contain monoethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acids as copolymerised monomer units, by copolymerisation of the monocarboxylic acids with the dicarboxylic acids or optionally the internal anhydrides thereof in aqueous medium in the presence of water-soluble initiators, where a) from 10 to 60% by weight, based on the sum of the monomers, of a monoethylenically unsaturated dicarboxylic acid having 4 to 6 carbon atoms, an alkali metal salt thereof or optionally the anhydride thereof, b) from 90 to 40% by weight of a monoethylenically unsaturated monocarboxylic acid having 3 to 10 carbon atoms, or an alkali metal salt thereof, and c) from 0 to 10% by weight of another carboxyl group-free, monoethylenically unsaturated monomer which can be copolymerised with a) and b) are copolymerised in aqueous medium in the presence of from 0.5 to 5% by weight, based on the monomers, by introducing the dicarboxylic acid, the salt thereof or the anhydride thereof into the aqueous medium and adding the monocarboxylic acid and the initiator over the course of from 3 to 10 hours, allowing the reactants to react at from 60 to 150 DEG C, and, if appropriate, hydrolysing the anhydride groups.

を、モノマーに対して0.5～5重量%の過酸化水素の存在下に、水性媒体中で、水溶液中のモノマーの濃度20～70重量%で、水性媒体中のジカルボン酸、その塩もしくはその無水物を予め装入し、モノカルボン酸もしくはその塩を開始剤と共に3～10時間かかつて添加し、60～150℃で共重合させ、場合により無水基を鹼化する方法により、共重合させることを特徴とする、共重合物の製法。

2 モノマーとして、

(a) マレイン酸

及び

(b) アクリル酸又はメタクリル酸

及び/又は相応する塩を使用する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は、モノマーを水性媒体中でラジカル性共重合させることによる、モノエチレン性不飽和のモノー及びジカルボン酸の共重合物の新規な製法に関する。

西ドイツ特許出願公開第2936984号明細書によれば、洗剤及び洗浄剤に外皮形成防止剤として用いられるマレイン酸及びアクリル酸の共重合物が知られているが、そこにはこの重合物の特定の製造方法は記載されていない。

西ドイツ特許出願公開第2212623号明細書には、無水マレイン酸及びアクリル酸の共重合を、過酸化ベンゾイルの存在下に溶剤としてのベンゾール中で行う方法が記載されており（実施例3参照）、これは生成した重合物がベンゾールに不溶であるため生成の際に沈殿する沈殿重合である。この方法の欠点は、続いて再び分離しなければならないベンゾールを使用する必要があることである。そのほか高すぎる分子量を有する重合物が生成し、これはその外皮形成防止剤としての性質に不利な影響を与える。

米国特許第3258491号明細書によれば、水中でドレックス触媒の存在下に重合させることによる無水マレイン酸/酢酸ビニル共重合物の製法が知られている。

この文献には、pH範囲を3～5に正確に調節する場合にだけこれらの方法は必ず成功すると明らかに言及されている。最後にあげた方法の改良は米国特許第2887480号明細書によれば、水性媒体中で（無体）マレイン酸及びアクリル酸を共重合

させる際に、ラジカル形成性開始剤たとえばカリウムパーオキシスルファートをモノマー全量に対し少なくとも17重量%の量で使用することにある。このきわめて高い開始剤の割合は、不可逆的に分解する化学薬品を多量に消費することを無視しても、得られる重合体がパーオキシ基の高い供給のため化学的に著しく変えられる（カルボキシル機能その他の組込み）という欠点を有する。

本発明の目的は、水性媒体中でモノエチレン性不飽和のモノー及びジカルボン酸の共重合物の製法であつて、前記の西ドイツ特許出願公開第2936984号に記載のように、すなわち外皮形成防止剤として最適の手段で用いられる生成物を、できるだけ費用のかからない手段で製造しうる方法を開発することであつた。

さらにこの方法は、モノマージカルボン酸の残量ができるだけ1.5重量%以下になるまで特別に最適化されるべきである。モノカルボン酸については、それらがほとんど100%重合するのでこの問題は生じない（アクリル酸又はメタクリル酸）。

本発明は、水性媒体中で水溶性ラジカル開始剤の存在下に、モノカルボン酸とジカルボン酸又は場合によりその分子内無水物との共重合により、モノマー単位としてのモノエチレン性不飽和モノー又はジカルボン酸からなり、重合されなかつたジカルボン酸の残存含有率最大1.5重量%を有する共重合物を製造する方法に関し、これは、モノマーの合計に対して、それぞれ

- (a) 炭素原子数4～6を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸、その塩及び/又はその無水物 20～45重量%
- (b) 炭素原子数3～10を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸及び/又はその塩 80～55%
- (c) その他の水溶液中、カルボシキル基不含のモノエチレン性不飽和で、(a)及び(b)と共重合可能なモノマー 0～20重量%

を、水性媒体中で、モノマーに対して0.5～5重量%の過酸化水素の存在下に、水溶液中のモノマーの濃度20～70重量%で、水性媒体中のジカルボ

ン酸、その塩もしくはその無水物を予め装入し、モノカルボン酸もしくはその塩を開始剤と共に3〜10時間かかつて添加し、60〜150℃で共重合させ、場合により無水基を鹼化する方法で、共重合させることより成る。

本発明方法の出発モノマー(a)は、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸、その塩、あるいはカルボキシル基の空間的位置が許すならば(シス位)その無水物であり、そのうち最後のものが好ましく用いられる。4〜6個の炭素原子を有する好適なジカルボン酸は、例えばマレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、フマル酸、メチレンマロン酸又はシトラコン酸である。マレイン酸又は無水マレイン酸の使用が優れている。

出発モノマー(b)はモノエチレン性不飽和モノカルボン酸又はその塩である。これらは分子中に3〜10個の炭素原子を有する。特にアクリル酸又はメタクリル酸があげられるが、ビニル酢酸又は前記のジカルボン酸特にマレイン酸の $C_2 \sim C_4$ -アルキル半エステルを用いることもできる。群(a)及び(b)からの混合物を用いてもよい。

(a)及び(b)にあげたカルボン酸の「塩」とは、本発明においてはアルカリ金属塩好ましくはナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩又は有機アミンの塩、例えばトリ- $C_1 \sim C_4$ -アルキルアミン塩又はモノ-、ジ-もしくはトリ- $C_1 \sim C_4$ -アルカノールアミン塩、あるいはこれらの混合物を意味する。以下に簡単化のため「塩」とも呼ばれる。

好適に用いられるアルカリ金属塩のうちでは最も入手しやすいもの、すなわちナトリウム塩又はカリウム塩、特にナトリウム塩を選ぶことが好ましい。

必ずしも重合含有させる必要のない出発モノマー(c)は、モノマー(a)及び(b)と共重合可能なカルボキシル基不含の、好ましくは水溶性のモノマーである。その例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルアミドスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリスルホン酸、ビニルホスホン酸、アリルホスホン酸、酢酸ビニル、ヒドロキシエチルーもしくは-プロピルアクリレート、ビニルグリコール又はアクリル酸もしくはメタクリル酸のメチルエステルがあげられる。前記のスルホン酸及びホスホン酸は、本発明による中和度を考

慮して、アルカリ金属塩及び/又はアンモニウム塩及び/又はアミン塩の形で用いることもできる。

モノマー(a)は混合中に45〜20重量%、モノマー(b)は55〜800重量%の量で存在する。モノマー(c)は20重量%まで用いることができる。

水溶性のラジカル形成性開始剤は、過酸化水素である。

開始剤は、本発明によればモノマーの全量に対し0.5〜5重量%まで混合物に添加される。重合は水性媒質中で行われる。この場合その濃度を、水溶液が全モノマーを20〜70重量%好ましくは40〜60重量%含有するように選ぶことが好ましい。

そのほか水性媒体中でのラジカル重合において普通の調節剤、例えばチオグリコール酸もしくは $C_1 \sim C_4$ -アルデヒド又は連鎖延長剤、例えばメチレンビスアクリルアミドもしくはジビニルグリコールを、モノマーの全量に対しそれぞれ0.1〜2重量%ならびに0.5〜5重量%の量で混合物に添加することもできる。

重合に際しては次のように操作する。すなわちまずジカルボン酸、その塩及び/又は無水物の水溶液を装入し、続いてモノカルボン酸又はそのアルカリ金属塩及び開始剤を好ましくは同様に水溶液として3〜10時間好ましくは5〜8時間に供給する。少量の成分(b)を少量の開始剤と一緒に、装入された成分(a)に直接に添加することは多くの場合特に有利である。反応温度は広い範囲で変化することができ、好ましくは60〜150℃特に100〜130℃の温度が選ばれる。反応容器としては、水の沸騰温度以上で操作する場合は耐圧容器、例えばオートクレーブが選ばれる。

重合の終了ののち、pH範囲を重合中にそのように選ばなかつた場合には、使用目的に応じて弱アルカリ性又は強アルカリ性にとすると、無水物から出発した場合又は無水物が混合中に存在する場合には無水物基がけん化される。

得られる重合物水溶液はそのまま使用することができる。しかし水溶液の蒸発濃縮により重合物を乾燥した形で単離し、そして例えば粉末状洗剤に混合加工することもできる。また水溶液を他の洗剤成分を含有する水溶液と直接に一緒にし、そして通常の噴霧乾燥に付することもできる。

本発明による好ましい実施態様の範囲内で操作

する場合に、モノマー(a)及び(b)の混合物において、一緒にしてすなわち(a)及び(b)の合計で、20～80%好ましくは30～70%が中和されるように注意する。これはジカルボン酸又はその一部をその塩の形で、そしてモノカルボン酸を遊離の形で用いることにより行うことができる。しかしその逆に操作し、ジカルボン酸を遊離の形で又は可能ならば無水物として用い、そしてモノカルボン酸をその塩の形で用いることもできる。いずれの場合にも、遊離酸対塩の比率が前記定義の全中和度に相当するように配慮する。

この共重合物は8～100、多くは10～60のK値を有する。このものは、例えば西ドイツ特許出願公開第2936984号明細書の記載による良好な外皮形成防止剤におけるすべての要求に適合する。この共重合体は、本発明による好ましい実施態様により操作する場合には特に、1.5%以下の未反応ジカルボン酸含量を有する。このこと自体は、ジカルボン酸例えばマレイン酸のアルカリ金属塩から出発する場合には特に反対のこと、すなわちより劣った重合が予期されたので、全く驚くべきことであつた。よく知られているように無水マレイン酸は遊離マレイン酸又はそのアルカリ金属塩よりもよく重合する。

以下に実施例により本発明を説明する。K値はハー・フィーケンチャー法(ツエルローゼヘミー第13巻60頁)により、完全に中和された塩について2%水溶液中で25℃で測定された。モノマーマレイン酸はポーラログラフ法により測定された(グライター出版社1950年発行のエム・マルク著「ポーラログラフイツシエ・アルバイツメトード

ン」参照)。

下記の実施例は、成分(a)、(b)及び場合により(c)様を本発明により一部中和された形で装入することによつて、好ましい実施態様により製造される共重合物を示す。

一般的製造指針：

攪拌器をえた特殊鋼製反応器に、希望の量のジカルボン酸無水物、ジカルボン酸又は完全にもしくは一部中和されたジカルボン酸(NaOHで中和)を1.5倍量の完全脱塩水と共に装入する。反応器に3回窒素(5パール)を圧入し、希望の温度に加熱する。次いで希望の量のモノカルボン酸又はそのナトリウム塩(希望の全中和度に応じて)及び1.5倍量の完全脱塩水の混合物を5時間かけて、そして希望の量の開始剤としての過酸化水素(30%水溶液として)及び1.5倍量の完全脱塩水の混合物を6時間かけて、一様に供給する。続いてさらに2時間選ばれた反応温度に加熱する。約40重量%の溶液が生成する。K値及び残留ジカルボン酸含量、ならびに特別の反応条件を次表に示す。

表中の記号は下記の意味を有する。

AS=アクリル酸

MS=マレイン酸

CS=シトラコン酸

MM=マレイン酸モノメチルエステル

VS=ビニルスルホン酸(Na塩)

AA=アクリルアミド

HPA=ヒドロキシプロピルアクリレート

実施例2及び3は比較に役立つ。

| 実施例 番号 | 組成 [重量%] | ジカルボン 酸装入物の 中和度[%] | モノカルボン酸供給 物(他のモノマーを 含む)の中和度[%] | 全中 和度 [%] |
|-----------|-------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------|
| 1 | 70AS/30MS | 100 | 0 | 35 |
| 2 | 70AS/30MS | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 70AS/30MS | 90 | 0 | 32 |
| 4 | 70AS/30MS | 100 | 0 | 35 |
| 5 | 70AS/30MS | 40 | 40 | 40 |
| 6 | 70AS/30MS | 90 | 50 | 65 |
| 7 | 70AS/30MS | 80 | 20 | 41 |
| 8 | 60AS/40MS | 90 | 0 | 41 |
| 9 | 50AS/50MS | 90 | 0 | 45 |
| 10 | 80AS/20CS | 100 | 0 | 22 |

| 実施例 番号 | 組成 [重量%] | ジカルボン 酸装入物の 中和度[%] | モノカルボン酸供給 物(他のモノマーを 含む)の中和度[%] | 全中 和度 [%] |
|-----------|-----------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------|
| 11 | 50AS/50IS | 90 | 0 | 48 |
| 12 | 60AS/30MS/10MM | 90 | 0 | 33 |
| 13 | 60AS/30MS/10VS | 90 | 0 | 40 |
| 14 | 60AS/30MS/10AA | 90 | 0 | 35 |
| 15 | 60AS/30MS/10HPA | 90 | 0 | 35 |

| 実施 例番 号 | 操作温度 [°C] | 開始剤 | | 固形分に対する 残留ジカルボン 酸含量[%] | K値 |
|---------------|--------------|----------------------|-------------------------------|------------------------------|------|
| | | 固体につき計算し た固体の量[%] | 種類 | | |
| 1 | 100 | 2.0 | H ₂ O ₂ | 0.5 | 69.0 |
| 2 | 120 | 2.0 | H ₂ O ₂ | 2.0 | 39.1 |
| 3 | 120 | 2.0 | H ₂ O ₂ | 0.05 | 40.9 |
| 4 | 120 | 2.0 | H ₂ O ₂ | 0.2 | 20.6 |
| 5 | 120 | 2.0 | H ₂ O ₂ | 0.3 | 40.2 |
| 6 | 120 | 3.2 | H ₂ O ₂ | 0.12 | 24.5 |
| 7 | 130 | 4.0 | H ₂ O ₂ | 0.04 | 37.1 |
| 8 | 120 | 2.0 | H ₂ O ₂ | 0.20 | 32.2 |
| 9 | 120 | 2.0 | H ₂ O ₂ | 0.53 | 24.2 |
| 10 | 120 | 2.0 | H ₂ O ₂ | 0.14 | 28.3 |
| 11 | 120 | 4.0 | H ₂ O ₂ | 0.28* | 48.9 |
| 12 | 120 | 2.0 | H ₂ O ₂ | 0.90 | 27.0 |
| 13 | 120 | 2.0 | H ₂ O ₂ | 0.09 | 25.6 |
| 14 | 120 | 2.0 | H ₂ O ₂ | 0.07 | 36.9 |
| 15 | 120 | 2.0 | H ₂ O ₂ | 0.09 | 25.6 |

* 水素化ヨード数により得られる(この場合ポーラログ
ラフイは役に立たない)